

22 DEC 2004

PCT/JP03/13246

16.10.03

RECEIVED

04 DEC 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月18日

出願番号
Application Number: 特願2002-304173

[ST. 10/C]: [JP2002-304173]

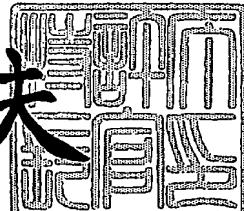
出願人
Applicant(s): ソニーケミカル株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3095911

【書類名】 特許願
【整理番号】 SCP010111
【提出日】 平成14年10月18日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C10M107/38
【発明者】

【住所又は居所】 栃木県鹿沼市さつき町12-3 ソニーケミカル株式会社内

【氏名】 中田 芳昭

【特許出願人】

【識別番号】 000108410

【氏名又は名称】 ソニーケミカル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095588

【弁理士】

【氏名又は名称】 田治米 登

【代理人】

【識別番号】 100094422

【弁理士】

【氏名又は名称】 田治米 恵子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009977

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706809

【プルーフの要否】 要

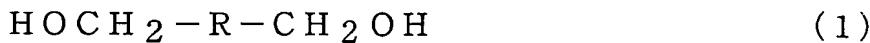
【書類名】 明細書

【発明の名称】 パーフルオロポリエーテルエステル化合物、潤滑剤及び磁気記録媒体

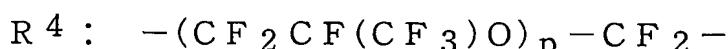
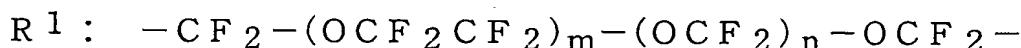
【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)で示される、両末端に水酸基を有するパーフルオロポリエーテルジオールと、式(2)で示される、両末端にカルボキシル基を有するパーフルオロポリエーテルジカルボン酸とをエステル化反応させて得られた、少なくとも一つのエステル結合を有するパーフルオロポリエーテルエステル化合物。

【化1】



(式中、R及びR'は、それぞれ独立的に以下のパーフルオロエーテル基R¹～R⁴



から選択される基である。ここで、m、n、j、k、l、o及びpは、それぞれ独立的に1～100の整数である。)

【請求項2】 該エステル化反応がバルク重合法により実施される請求項1記載のパーフルオロポリエーテルエステル化合物。

【請求項3】 式(1)のパーフルオロポリエーテルジオール及び式(2)のパーフルオロポリエーテルジカルボン酸の重量平均分子量が、それぞれ200～400である請求項1又は2記載のパーフルオロポリエーテルエステル化合物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載のパーフルオロポリエーテルエステル化合物を含有する潤滑剤。

【請求項5】 非磁性支持体上に少なくとも磁性層が形成されている磁気記

録媒体において、磁性層の表面に請求項4記載の潤滑剤の塗布膜が形成されていることを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、潤滑剤として有用な新規なパーフルオロポリエーテルエステル化合物、それを用いた潤滑剤及び記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

磁気記録用ハードディスク装置においては、磁気ヘッドがハードディスクに接触するため、ハードディスクの表面に潤滑剤が塗布されている。このような潤滑剤としては、両末端に水酸基を有するパーフルオロポリエーテルジオール（Z-DOL、アウジモント社）や、両末端にカルボキシル基を有するパーフルオロポリエーテルジカルボン酸（Z-DIAC、アウジモント社）、更に、両末端にプロピレングリコール残基を有するパーフルオロポリエーテルテトラオール（Z-TETRAOL、アウジモント社）が知られている。

【0003】

また、パーフルオロポリエーテル残基と長鎖アルキル基又はパーフルオロアルキル基とをエステル結合を介して結合させたパーフルオロポリエーテルエステル誘導体も提案されている（特許文献1参照）。

【0004】

ところで、次世代の小型で高密度記録が可能な磁気記録用ハードディスク装置に対しては、室内温度が比較的高温となる乗用車に搭載されることが予想されるため、より高い耐熱性が要求されており、特に、ハードディスクの最表面に塗布する潤滑剤に対しては、300℃以上の耐熱性が求められるようになっている。

【0005】

【特許文献1】 特開平5-194970号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上述した市販の潤滑剤（パーフルオロポリエーテルジオール、パーフルオロポリエーテルジカルボン酸、パーフルオロポリエーテルテトラオール）の場合、分解温度が高々約270℃であり、消失温度も高々約450℃であり、300℃以上の耐熱性という要求特性を満たすことができないという問題があった。また、特許文献1に記載のパーフルオロポリエーテルエステル化合物の場合にも、分解温度が高々約280℃に過ぎず、300℃以上の耐熱性という要求特性を満たすことができないという問題があった。

【0007】

なお、潤滑剤であるこれらのパーフルオロポリエーテル誘導体の耐熱性を向上させるために、分解の起点となるような官能基を分子中から除去することが考えられるが、ハードディスク表面への密着性の低下が懸念され、現実的な対応とはいえない。また、パーフルオロポリエーテル誘導体の繰り返しユニット数を増大させてその分子量を増大させることも考えられるが、分子量分布の狭い特性の安定したパーフルオロポリエーテル誘導体が得られ難い。

【0008】

本発明の目的は、以上の従来の技術の課題を解決しようとするものであり、分解温度が300℃以上を示す潤滑剤として有用な新規なパーフルオロポリエーテル誘導体を工業的に簡便に提供できるようにするである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

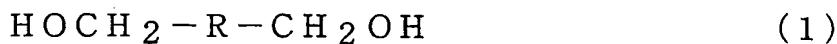
本発明者は、少なくとも二つのパーフルオロポリエーテル残基をエステル結合で結合した化合物が、分解温度が300℃以上を示す新規な化合物であることを見出し、本発明を完成させた。

【0010】

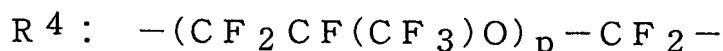
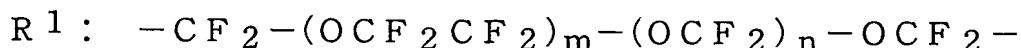
即ち、本発明は、式（1）で示される、両末端に水酸基を有するパーフルオロポリエーテルジオールと、式（2）で示される、両末端にカルボキシル基を有するパーフルオロポリエーテルジカルボン酸とをエステル化反応させて得られた、少なくとも一つのエステル結合を有する新規なパーフルオロポリエーテルエステル化合物を提供する。

【0011】

【化2】



(式中、R及びR'は、それぞれ独立的に以下のパーフルオロエーテル基R¹～R⁴



から選択される基である。ここで、m、n、j、k、l、o及びpは、それぞれ独立的に1～100の整数である。)

【0012】

また、本発明は、この新規なパーフルオロポリエーテルエステル化合物を含有する潤滑剤を提供する。

【0013】

更に、本発明は、非磁性支持体上に少なくとも磁性層が形成されている磁気記録媒体において、磁性層の表面に、上述の新規なパーフルオロポリエーテルエステル化合物を含有する潤滑剤の塗布膜が形成されていることを特徴とする磁気記録媒体を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】

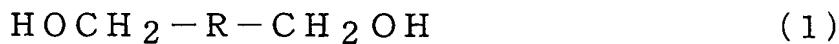
本発明は、両末端に水酸基をするパーフルオロポリエーテルジオールと、両末端にカルボキシル基をするパーフルオロポリエーテルジカルボン酸とをエステル化反応させて得られた、少なくとも一つのエステル結合を有する新規なパーフルオロポリエーテルエステル化合物である。

【0016】

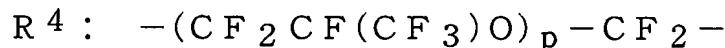
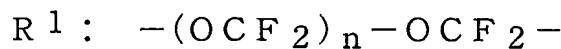
ここで、両末端に水酸基をするパーフルオロポリエーテルジオールは、以下の式（1）で表され、また、両末端にカルボキシル基をするパーフルオロポリエーテルジカルボン酸は、以下の式（2）で表される化合物である。

【0017】

【化3】



（式中、R及びR'は、それぞれ独立的に以下のパーフルオロエーテル基R¹～R⁴



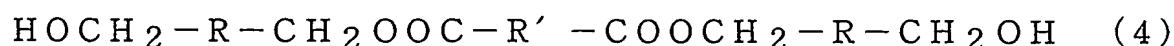
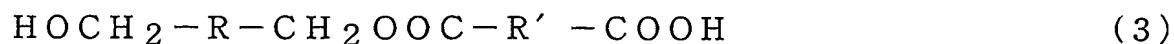
から選択される置換基のいずれかである。ここで、m、n、j、k、l、o及びpは、それぞれ独立的に1～100の整数である。）

【0018】

本発明の新規なパーフルオロポリエーテルエステル化合物は、エステル結合の数については特に限定されないが、安定性の点から、好ましくは1つ又は2つのエステル結合を有するものであり、エステル結合の両側にそれぞれパーフルオロポリエーテル残基が結合している以下の化学構造式（3）～（5）を有するものが挙げられる。

【0019】

【化4】



【0020】

本発明の新規なパーフルオロポリエーテルエステル化合物の好ましい具体例と

しては、化学構造式（3）、（4）及び（5）において、Rが $-CF_2-(OC_2F_4)_{m1}-(OCF_2)_{n1}-OCF_2-$ （ここで、m1及びn1はそれぞれ独立的に8～12の数である。）であり、R'が $-CF_2-(OC_2F_4)_{m2}-(OCF_2)_{n2}-OCF_2-$ （ここで、m2及びn2はそれぞれ独立的に8～12の数である。）である化合物や、化学構造式（3）、（4）及び（5）において、Rが $-CF_2-(OC_2F_4)_{m1}-(OCF_2)_{n1}-OCF_2-$ （ここで、m1及びn1はそれぞれ独立的に8～12の数である。）であり、R'が $-CF_2-(OC_2F_4)_{m2}-(OCF_2)_{n2}-OCF_2-$ （ここで、m2及びn2はそれぞれ独立的に19～24の数である。）である化合物等が好ましく挙げられる。

【0021】

本発明の新規なパーフルオロポリエーテルエステル化合物の分子量に関し、式（1）のパーフルオロポリエーテルジオール及び式（2）のパーフルオロポリエーテルジカルボン酸の重量平均分子量は、小さすぎると生成物の耐熱温度が低くなり、大きすぎると反応性が低下するので、それぞれ好ましくは1500～4000、より好ましくは1800～3800である。

【0022】

本発明のパーフルオロポリエーテルエステル化合物は、式（1）のパーフルオロポリエーテルジオールと式（2）のパーフルオロポリエーテルジカルボン酸とを、溶媒（例えば、PF5080（住友スリーエム社）、FC77（住友スリーエム社）、バートレルXF（三井・デュポンフルオロケミカル社））中で、p-トルエンスルホン酸等のエステル化触媒の存在下で、生成した水を除去しながら加熱攪拌することにより製造することができる。中でも、式（1）のパーフルオロポリエーテルジオールと式（2）のパーフルオロポリエーテルジカルボン酸とを無溶媒で100～180℃の温度で加熱攪拌してエステル化するという、工業的に簡便なバルク重合法で製造することが好ましい。バルク重合法で製造した場合には、工業的に再結晶等の精製操作をすることなく潤滑剤として使用することができる。

【0023】

以上説明した本発明の新規なパーフルオロポリエーテルエステル化合物は、分解温度が300℃以上の耐熱性に優れた潤滑剤として有用である。

【0024】

なお、本発明の新規なパーフルオロポリエーテルエステル化合物を潤滑剤として使用する場合、パーフルオロポリエーテルエステル化合物だけから潤滑剤を構成してもよいが、潤滑剤の使用目的に応じて、極圧剤や防錆剤等の添加剤を適宜添加することができる。

【0025】

本発明の新規なパーフルオロポリエーテルエステル化合物を含有する潤滑剤は、磁気記録媒体の表面塗布用に好ましく使用することができる。従って、本発明の新規なパーフルオロポリエーテルエステル化合物を含有する潤滑剤で処理された磁気記録媒体は、非磁性支持体上に少なくとも磁性層が形成されているものであって、磁性層の表面に本発明の新規なパーフルオロポリエーテルエステル化合物を含有する耐熱性に優れた潤滑剤の塗布膜が形成されている構造を有するものとなる。このため、このような磁気記録媒体は、特に、磁気記録用ハードディスク装置のハードディスクとして有用なものとなる。

【0026】

なお、磁気記録媒体を構成する非磁性支持体や磁性層としては、従来公知の磁気記録媒体を構成する非磁性支持体や磁性層と同様の構成を採用することができる。

【0027】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0028】

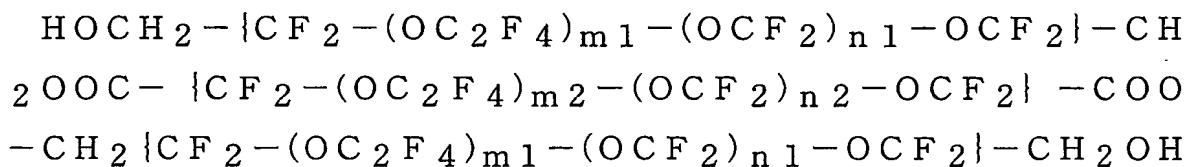
実施例1

式(1)のパーフルオロポリエーテルジオール(重量平均分子量=1900、
 $R = -CF_2 - (OC_2F_4)_m - (OCF_2)_n - OCF_2 -$ 、 $m = 10$ 、 $n = 10$) (アウジモント社) 20重量部と、式(2)のパーフルオロポリエーテルジカルボン酸(重量平均分子量=3800、 $R' = -CF_2 - (OC_2F_4)_m -$ (

$\text{OCF}_2)_n - \text{OCF}_2 -$ 、 $m = 20$ 、 $n = 20$ ）（アウジモント社）10重量部とを、攪拌装置付きの反応容器に投入し、窒素ガス流通下で160°Cで2時間反応させ、分子内にエステル結合が2つある前述の化学構造式（4）に該当するパーフルオロポリエーテルエステル化合物（重量平均分子量7800）を得た。得られたパーフルオロポリエーテルエステル化合物の具体的な構造式は、以下の通りである。

【0029】

【化5】



【0030】

比較例1

式（2）のパーフルオロポリエーテルジカルボン酸（Z-DIAC4000、アウジモント社）を精製し、高分子側を分取することにより、重量平均分子量7100の、分子内にエステル結合が存在しないパーフルオロポリエーテルジカルボン酸化合物を得た。

【0031】

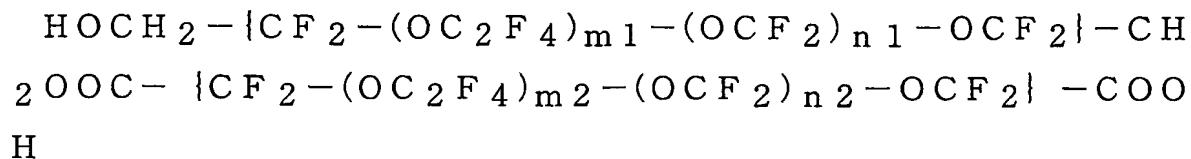
実施例2

式（1）のパーフルオロポリエーテルジオール（重量平均分子量=1800、 $R = -\text{CF}_2 - (\text{OC}_2\text{F}_4)_{m1} - (\text{OCF}_2)_{n1} - \text{OCF}_2 -$ 、 $m1 = 10$ 、 $n1 = 10$ ）（アウジモント社）10重量部と、式（2）のパーフルオロポリエーテルジカルボン酸（重量平均分子量=2000、 $R' = -\text{CF}_2 - (\text{OC}_2\text{F}_4)_{m2} - (\text{OCF}_2)_{n2} - \text{OCF}_2 -$ 、 $m2 = 10$ 、 $n2 = 10$ ）（アウジモント社）10重量部とを、攪拌装置付きの反応容器に投入し、窒素ガス流通下で160°Cで2時間反応させ、分子内にエステル結合が1つある前述の化学構造式（3）のパーフルオロポリエーテルエステル化合物（重量平均分子量3800）を得た。得られたパーフルオロポリエーテルエステル化合物の具体的な構造式は

、以下の通りである。

【0032】

【化6】



【0033】

比較例2

分子内にエステル結合を持たない式(2)のパーフルオロポリエーテルジカルボン酸(Z-DIAC4000、アウジモント社)をそのまま使用した(重量平均分子量3800)。

【0034】

比較例3

式(2)のパーフルオロポリエーテルジカルボン酸(Z-DIAC4000、アウジモント社)の両末端の-COOH基に、パーフルオロオクチルエタノールを反応させ、分子内にエステル結合が2つ存在するパーフルオロポリエーテルフッ化アルキルジエステル化合物(重量平均分子量4800)を得た。

【0035】

(評価)

実施例1-2及び比較例1-3で得られたパーフルオロポリエーテル誘導体の分解温度と消失温度とをJIS K0129に従って測定した。得られた結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

| | 重量平均分子量 | エステル基数 | 分解温度 | 消失温度 |
|------|---------|--------|------|------|
| 実施例1 | 7800 | 2 | 380℃ | 500℃ |
| 比較例1 | 7100 | 0 | 330℃ | 450℃ |
| 実施例2 | 3800 | 1 | 380℃ | 500℃ |
| 比較例2 | 3800 | 0 | 270℃ | 500℃ |
| 比較例3 | 4800 | 2 | 280℃ | 450℃ |

【0037】

表1から、エステル基の両側にパーフルオロポリエーテル残基が存在する実施例1及び実施例2のパーフルオロポリエーテルエステル化合物は、エステル基を持たない同程度の分子量のパーフルオロポリエーテル誘導体（比較例1及び比較例2）に比べて、それぞれ分解温度が改善されていることがわかる（実施例1：380℃／比較例1：330℃、実施例2：380℃／比較例2：270℃）。

【0038】

また、実施例1と実施例2の結果から、エステル基が存在することにより分解温度の分子量依存性が低下すること（分子量の多少によらず分解温度に大きな変化がないこと）が認められる。これは、比較例1と比較例2の結果から、エステル基を持たないパーフルオロポリエーテル誘導体の場合には、重量平均分子量が大きくなると分解温度が上昇するという知見と全く異なる知見である。

【0039】

従って、エステル基の両側にパーフルオロポリエーテル残基を導入することによりパーフルオロポリエーテルエステル化合物を製造すれば、重量平均分子量を増大させなくても、分解温度を上昇させ得ることがわかる。

【0040】

また、エステル結合を二つ有するが、そのエステル基の片側がパーフルオロポリエーテル残基ではなくパーフルオロアルキル基である比較例3のパーフルオロ

ポリエーテル誘導体の場合には、分解温度が280℃と低い。このことから、分解温度を上昇させるには、エステル結合の両側にパーフルオロポリエーテル残基を導入することが有効であることがわかる。

【0041】

また、消失温度についても、エステル結合の両側にパーフルオロポリエーテル残基が存在する実施例1及び2の場合に500℃となり、それ以外の比較例1～3の場合には450℃となっている。従って、消失温度を上昇させるには、エステル結合の両側にパーフルオロポリエーテル残基を導入することが有効であることがわかる。

【0042】

【発明の効果】

本発明の新規なパーフルオロポリエーテルエステル化合物は、分解温度が300℃以上であるので、耐熱性潤滑剤として有用である。

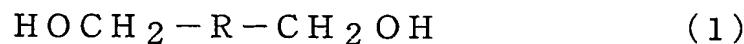
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分解温度が300℃以上を示す潤滑剤として有用な新規なパーグルオロポリエーテル誘導体を工業的に簡便に提供する。

【解決手段】 少なくとも一つのエステル結合を有する新規なパーグルオロポリエーテルエステル化合物は、式(1)で示される、両末端に水酸基を有するパーグルオロポリエーテルジオールと、式(2)で示される、両末端にカルボキシル基を有するパーグルオロポリエーテルジカルボン酸とをエステル化反応させて得られたものである。

【化1】



(式中、R及びR'は、それぞれパーグルオロエーテル基である。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2002-304173 |
| 受付番号 | 50201571070 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成14年10月24日 |

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000108410

【住所又は居所】 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階

【氏名又は名称】 ソニーケミカル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095588

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事務所

【氏名又は名称】 田治米 登

【代理人】

【識別番号】 100094422

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事務所

【氏名又は名称】 田治米 恵子

次頁無

特願 2002-304173

出願人履歴情報

識別番号

[000108410]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

2002年 6月13日

住所変更

東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階

ソニーケミカル株式会社